



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenl. gunsschrift**
(10) **DE 43 00 774 A 1**

(51) Int. Cl. 5:
C 07 C 265/14
C 07 C 263/10
// C08G 18/76

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Bruchmann, Bernd, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Minges, Roland, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Heider,
Wolfgang, 67434 Neustadt, DE; Otto, Bernhard, Dr.,
67117 Limburgerhof, DE; Scherzer, Dietrich, Dr.,
67433 Neustadt, DE; Seyfert, Wilfried, Dr., Kapellen,
BE; Pee, Willy van, Dr., Kapellen, BE

DE 43 00 774 A 1

(54) Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten mit einer verminderten Iodfarbzahl

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Diphenylmethan-disocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) mit einer verminderten Iodfarbzahl durch Umsetzung der entsprechenden Mischungen aus Diphenylmethan-diaminen und Polyphenyl-polymethylen-polyaminen, mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur, wobei man nach beendeter Phosgenierung der Reaktionsmischung Phenole in einer wirksamen Menge, zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Roh-MDI-Gewicht, einverleibt, danach das überschüssige Phosgen und das inerte organische Lösungsmittel abtrennt, dem Reaktionsprodukt gegebenenfalls bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Roh-MDI-Gewicht, mindestens eines Antioxidans auf Phenolbasis und/oder Arylphosphit hinzufügt und die Reaktionsmischung thermisch behandelt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereicht n Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 94 408 029/51

7/44

Beschreibung

Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethen-polyisocyanaten, sogenanntes Roh-MDI, mit einer reduzierten Jodfarbzahl durch Umsetzung der entsprechenden Mischungen aus Diphenylmethan-diaminen und Polyphenyl-polymethen-polyaminen, sogenanntes Roh-MDA, mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, wobei man der Reaktionsmischung nach beendeter Phosgenierung Phenole in einer wirksamen Menge einverleibt.

Roh-MDI, einer der technisch bedeutendsten Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Urethan- oder Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltenden Schaumstoffen, und von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, einer wichtigen Aufbaukomponente zur Herstellung von Polyurethan(PU)-Elastomeren, -Fasern, -Dichtungsmassen, -Klebstoffen u. a., wird bekanntermaßen hergestellt durch Phosgenierung von Roh-MDA, üblicherweise in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels. Roh-MDA wird seinerseits erhalten durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wobei in Abhängigkeit von den gewählten Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe und den Reaktionsbedingungen sowie den unterschiedlichen Verfahren der prozentuale Anteil an Diphenylmethan-diaminen und den homologen Polyphenyl-polymethenpolyaminen sowie ihren Isomeren gesteuert werden kann (Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, 1. Auflage 1966 und 2. Auflage 1983, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien). Wird die Kondensation von Anilin und Formaldehyd z. B. in Gegenwart von schwach sauren Katalysatoren durchgeführt, so erhält man Roh-MDA-Gemische mit einem relativ hohen Anteil an 2,2'- und 2,4'-Diamino-diphenylmethanen, während Roh-MDA-Gemische mit einem großen Gehalt an 4,4'-Diamino-di-phenylmethan und gleichzeitig geringem Anteil an 2,4'-Diamino-diphenylmethan-nur-in-Gegenwart-von-größeren Mengen stark saurer Katalysatoren, vorzugsweise von starken Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure, hergestellt werden können.

Das Verhältnis von Diamino-diphenylmethan-Isomeren zu den höheren Homologen im Roh-MDA ist ferner abhängig vom Anilin-Formaldehyd-Verhältnis und der Kondensationstemperatur, wobei größere Anilin-Formaldehyd-Verhältnisse und niedrige Kondensationstemperaturen hohe Diamino-diphenylmethangehalte ergeben (CA-A-700 026).

Nachteilig an diesen Herstellungsverfahren, die in einer Vielzahl von Literatur- und Patentpublikationen beschrieben werden, ist die Bildung von mehr oder weniger stark gefärbten Roh-MDA, deren Farbe von schwarz über dunklere und hellere Brauntöne bis zu ocker variieren kann. Nachteilig ist ferner, daß diese Verfärbungen auch durch die anschließende Phosgenierung zur Herstellung der entsprechenden Roh-MDI nicht oder nur unzureichend vermindert werden und das gebildete Roh-MDI nicht durch Destillation gereinigt werden kann. Diese unerwünschte Verfärbung wird außerdem in den Folgeprodukten wirksam, so daß auch die aus gefärbtem Roh-MDI hergestellten gegebenenfalls zellhaltigen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nicht farblos sind. Obgleich die Eigenfarbe der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte deren mechanische Eigenschaften nicht negativ beeinflußt, werden vom Verbraucher im wesentlichen farblose Produkte gewünscht.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Verfärbungen von Roh-MDI zu vermindern und die hergestellten Polyisocyanate durch geeignete Verfahrensmaßnahmen oder Zusatzstoffe zu stabilisieren.

Nach Angaben der US-A-2 885 420 können organische Polyisocyanate gegen eine Verfärbung durch die Zugabe von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyisocyanatgewicht, eines aromatischen, cycloaliphatischen oder aliphatischen Ethers oder Thioethers stabilisiert werden.

Zur Beseitigung von als Gelbildungskatalysatoren wirkenden Verunreinigungen in organischen Diisocyanatlösungen werden diesen gemäß DE-A-12 80 855 (GB 1 097 219) etwa 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das

Gewicht des Diisocyanats, Phosphorsäure zugesetzt.

Die GB-B-1 465 014 beschreibt den Zusatz von Glycidol in einer Menge von 0,001 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Diisocyanatgewicht, zur Verbesserung der Lagerstabilität von destillierten Diphenylmethan-diisocyanaten.

Die EP-B-0 183 976 (US-A-4 677 221) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wärmefarbbeständigen (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten, wobei man technisches Diisocyanat mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen in Gegenwart von 0,1 bis 3 Gew.-% einer in dem Diisocyanat löslichen Verbindung, welche mindestens 3 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel $-\text{NH}-\text{CO}-$ aufweist, während eines Zeitraums von bis zu 5 Stunden auf eine Temperatur von 100 bis 220°C erhitzt und anschließend das so behandelte Diisocyanat durch Destillation reinigt. Das Verfahren ist nicht auf die Behandlung von Roh-MDI übertragbar, da, wie bereits ausgeführt wurde, dieses nicht destillierbar ist.

In DE-A-40 06 976 und DE-A-40 21 712 wurde vorgeschlagen, das Roh-MDI-Gemisch nach der Abtrennung der Hauptmenge des Phosgens nach Zusatz von Alkoholkomponenten thermisch zu behandeln.

Dieses Verfahren ist jedoch auf Grund der im Roh-MDI verbleibenden Urethangruppen nicht in jedem Fall anwendbar.

Nach Angabe der US-A-4 465 639 werden Roh-MDI nach beendeter Phosgenierung, aber vor der vollständigen Abtrennung des Phosgens, 0,1 bis 5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyisocyanatgewicht der Reaktionsmischung, einverleibt. Durch diese Maßnahme kann die Farbe des Roh-MDI und der daraus hergestellten PU-Schaumstoffe aufgehellt werden. Ferner wird der Anteil an höhermolekularen MDI-Homologen im Roh-MDI beträchtlich erniedrigt und ihre Viskosität reduziert. Obgleich auf diese Weise die Jodfarbzahl des Roh-MDI gesenkt werden kann, sind mit dieser Methode auch erhebliche Nachteile verbunden. Durch die Gegenwart von Wasser wird die korrodierende Wirkung dar Chlor, Chlorwasserstoff und Phosgen enthaltenden Reaktionsmischung auf die Apparate der Produktionsanlage beträchtlich verstärkt und dadurch das Leckagerisiko, verbunden mit einem Ausbruch von toxischem Phosgen oder einer phosgenhaltigen Reaktionsmischung,

erhöht. Aus Sicherheitsgründen wird daher Feuchtigkeit in jeder Form bei der Phosgenierung zweckmäßigerverweise im wesentlichen vollständig ausgeschlossen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, unter Vermeidung der genannten Nachteile die Iodfarbzahl von Roh-MDI zu vermindern, wobei insbesondere auf den Zusatz von Wasser verzichtet werden sollte.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch den Zusatz von Phenolen zu der phosgenhaltigen Reaktionsmischung nach beendeter Phosgenierung und vor Abtrennung des überschüssigen Phosgens und des inerten organischen Lösungsmittels.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Roh-MDI mit einer reduzierten Iodfarbzahl durch Umsetzung der entsprechenden Roh-MDA mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur, nach beendet er Phosgenierung Abtrennung des überschüssigen Phosgens und Lösungsmittels und thermischer Behandlung des erhaltenen Reaktionsprodukts, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der Reaktionsmischung nach beendet er Phosgenierung vor Abtrennung des überschüssigen Phosgens und des inerten organischen Lösungsmittels Phenole in einer wirksamen Menge einverleibt.

Erfindungsgemäß können sowohl einwertige als auch mehrwertige Phenole, die sowohl unsubstituiert als auch vorzugsweise mit unverzweigten und/oder verzweigten C₁- bis C₆-Alkylgruppen, substituiert sein können, eingesetzt werden. Bevorzugte Vertreter sind das Phenol, das o-, m- oder p-Kresol, aber auch alkylierte Phenole und/oder Kresole.

Gute Ergebnisse werden auch bei der Verwendung von mehrkernigen Phenolen erzielt. Ein bevorzugt eingesetzter Vertreter ist das Bisphenol A.

Die zur Reduzierung der Jodfarbzahl erforderliche Menge an Phenolen ist abhängig von der Farbe bzw. der Menge an Verunreinigungen, die aus einer oder mehreren unbekannten Substanzen bestehen, und kann experimentell auf einfache Weise ermittelt werden. Gute Ergebnisse werden üblicherweise erzielt bei Verwendung von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% der entsprechenden Phenole, jeweils bezogen auf das Gewicht des lösungsmittelfreien Roh-MDI.

Durch den erfundungsgemäß angewandten Zusatz der Phenole kann die Iodfarbzahl des Roh-MDI beträchtlich gesenkt werden, z. B. auf Werte von kleiner als 60.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Mischungen aus Diphenylmethan-diisocyanaten (MDI) und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten besitzen ferner vorteilhafterweise einen Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengehalt von 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 70 Gew.-%, einen NCO-Gehalt von 31 ± 2 Gew.-%, vorzugsweise von 31 ± 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Roh-MDI-Gewicht, und eine Viskosität von maximal 2000 mPa · s, vorzugsweise von 40 bis 700 mPa · s, gemessen bei 23°C.

Roh-MDI mit solchen Isomeren- und Homologenzusammensetzungen können durch Phosgenierung von Roh-MDA mit entsprechenden Produktzusammensetzungen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Geeignete Roh-MDA werden vorteilhafterweise erhalten durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd in einem Molverhältnis von 6 bis 1,6 : 1, vorzugsweise von 3 bis 1,9 : 1, und einem Molverhältnis von Anilin zu sauren Katalysatoren von 1 : 0,98 bis 0,01, vorzugsweise 1 : 0,8 bis 0,2.

Der Formaldehyd wird vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung, z. B. als handelsübliche 30 bis 50 gew.-%ige Lösung, verwendet.

Als saure Katalysatoren haben sich Protonendonatoren, wie z. B. saure Ionenaustauscherharze oder starke organische und vorzugsweise anorganische Säuren bewährt. Als starke Säuren sind hierbei solche mit einem pK_s-Wert kleiner als 1,5 — bei mehrbasischen Säuren gilt dieser Wert für die erste Wasserstoffdissoziation — zu verstehen. Beispielhaft genannt seien Salzsäure, Schwefelsäure- Phosphorsäure, Fluorsulfonsäure und Oxalsäure. Chlorwasserstoff kann auch gasförmig eingesetzt werden. Vorzugsweise zur Anwendung kommt wässrige Salzsäure in Konzentrationen von etwa 25 bis 31 Gew.-%.

In Betracht kommende Verfahren zu Roh-MDA-Herstellung werden beispielsweise beschrieben in CA-A-700 026, DE-B-22 27 110 (US-A-4 025 557), DE-B-22 38 920 (US-A-3 996 283), DE-B-24 26 116 (GB-A-1 450 632), DE-A-12 42 623 (US-A-3 478 099), GB-A-1 064 559 und DE-A-32 25 125.

Als andere Ausgangskomponente zur Herstellung von Roh-MDI wird Phosgen verwendet. Das gasförmige Phosgen kann als solches oder in Verdünnung mit unter den Reaktionsbedingungen inertem Gasen, wie Stickstoff, Kohlenmonoxid u. a. eingesetzt werden. Das Molverhältnis von Roh-MDA zu Phosgen wird zweckmäßigerverweise so bemessen, daß pro Mol NH₂-Gruppe 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 4 Mol, Phosgen in der Reaktionsmischung vorliegen.

Als inerte organische Lösungsmittel kommen Verbindungen in Betracht, in welchen das Roh-MDA und das Phosgen mindestens teilweise löslich sind.

Als Lösungsmittel vorzüglich bewährt haben sich chlorierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Monochlorbenzol, Dichlorbenzole wie z. B. o-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole, die entsprechende Toluole und Xylole, Chlorethylbenzol, Monochlordiphenyl, (α- bzw. β-Naphthylchlorid und Phthalsäuredialkylester, wie iso-Diethylphthalat. Insbesondere Anwendung finden als inerte organische Lösungsmittel Monochlorbenzol, Dichlorbenzole oder Mischungen dieser Chlorbenzole. Die Lösungsmittel können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zweckmäßigerverweise wird ein Lösungsmittel verwendet, das einen niedrigeren Siedepunkt besitzt als die MDI-Isomeren, damit das Lösungsmittel leicht durch Destillation vom Roh-MDI abgetrennt werden kann. Die Menge an Lösungsmittel wird zweckmäßig so bemessen, daß die Reaktionsmischung einen Isocyanatgehalt von 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, aufweist.

Das Roh-MDA kann als solches oder gelöst in organischen Lösungsmitteln zur Anwendung kommen. Insbesondere verwendet man jedoch Roh-MDA-Lösungen mit einem Amingehalt von 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aminlösung.

Zur Herstellung der Roh-MDI mit reduzierter Iodfarbzahlnach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die entsprechenden Roh-MDA zweckmäßigerweise bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 220°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, bei erhöhtem Druck, z. B. bei 1 bis 10 bar, vorzugsweise 1 bis 3 bar oder insbesondere bei Normaldruck, phosgeniert. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewandte Temperatur liegt über der Zersetzungstemperatur der als Zwischenprodukte durch die Reaktion von Roh-MDA mit Phosgen gebildeten Carbamidsäurechloride. Einer Erhöhung des Drucks sind nur technische und gegebenenfalls sicherheitstechnische Grenzen gesetzt, wobei jedoch mit einer größeren Druckerhöhung keine Ausbeutesteigerungen mehr verbunden sind.

Nach beendeter Phosgenierung werden erfindungsgemäß der Reaktionsmischung, die aus mindestens einem inerten organischen Lösungsmittel, gelöstem Roh-MDI, überschüssigem Phosgen, Chlorwasserstoff sowie Nebenprodukten der Phosgenierung besteht und die üblicherweise einen Phosgengehalt von kleiner als 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, besitzt, bei einer Temperatur von 70 bis 120°C und insbesondere 80 bis 110°C zur Verminderung der Iodfarbzahl ein oder mehrere der Phenole, gegebenenfalls gelöst in einem inerten, organischen, vorzugsweise aromatischen Lösungsmittel, insbesondere Chlorbenzol, einverleibt. Nach einer Verweilzeit von 0,1 bis 45 Minuten, vorzugsweise von 2 bis 25 Minuten, bei einer Temperatur von 20 bis 150°C, vorzugsweise von 70 bis 120°C, wird das überschüssige Phosgen bei Normaldruck und anschließend bei einer Temperatur von 30 bis 180°C, vorzugsweise von 50 bis 150°C, das inerte organische Lösungsmittel oder Mischungen davon unter vermindertem Druck, z. B. bei einem Druck von 0,01 bis 100 mbar, vorzugsweise von 0,1 bis 50 mbar, im wesentlichen vollständig, vorzugsweise durch Destillation, abgetrennt.

Den Phenole und/oder deren Reaktionsprodukte mit Roh-MDI enthaltenden Roh-MDI's können nunmehr, sofern dies zweckdienlich erscheint, als Stabilisatoren mindestens ein Antioxidans auf Basis von sterisch gehinderten Phenolen und/oder mindestens ein Arylphosphit in einer wirksamen Menge hin zugefügt werden.

Sofern diese Stabilisatoren, die in Verbindung mit den erfindungsgemäß verwendeten Phenolen eine zusätzliche Reduzierung der Iodfarbzahl bewirken können, Anwendung finden, werden sie zweckmäßigerweise in einer Menge bis maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Roh-MDI, eingesetzt.

Als geeignete Antioxidantien auf Basis von sterisch gehinderten Phenolen kommen beispielsweise in Betracht: Styrolisierte Phenole, das sind Phenole, die in 2- oder 4-Stellung oder in 2- und 4- und/oder 6-Stellung eine 1-Phenyl-ethylgruppe gebunden enthalten, Bis[2-hydroxy-5-methyl-3-tertbutylphenyl]methan, 2,2-Bis-[4-hydroxyphenyl]-propan, 4,4'-Dihydroxy-biphenyl, 3,3'-Dialkyl- bzw. 3,3',5,5'-Tetraalkyl-4,4'-dihydroxy-biphenyl, Bis[xyphenyl]-propan, 4,4'-Dihydroxy-biphenyl-sulfid, Hydrochinon, 4-Methoxy-, 4-tert.-Butoxy- oder 4-Benzoyloxyphenol, Gemische aus 4-Methoxy-2-bzw. -3-tert.-butylphenol, 2,5-Dihydroxy-1-tert.-butyl-benzol, 2,5-Dihydroxy-1,4-di-tert.-butylbenzol, 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butylphenol und vorzugsweise 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol.

Als Arylphosphite bewährt haben sich Tri-(alkylphenyl)-phosphite mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, wie z. B. Tri-(methylphenyl)-, Tri-(ethylphenyl)-, Tri-(n-propylphenyl)-, Tri-(isopropylphenyl)-, Tri-(n-butylphenyl)-, Tri-(sek.-butylphenyl)-, Tri-(tert.butylphenyl)-, Tri-(pentylphenyl)-, Tri-(hexylphenyl)-, Tri-(2-ethyl-hexylphenyl)-, Tri-(octylphenyl)-, Tri-(2-ethyl-octylphenyl)-, Tri-(decylphenyl)-phosphit und vorzugsweise Tri-(nonylphenyl)-phosphit, und insbesondere Triphenylphosphit.

Danach werden die auf diese Weise behandelten Roh-MDI's zur Entchlorierung auf eine Temperatur von 100 bis 250°C, vorzugsweise von 140 bis 200°C, erhitzt und bei dieser Temperatur unter einem Druck von 0,01 bis 100 mbar, vorzugsweise von 0,1 bis 20 mbar, mindestens 5 Minuten und insbesondere 5 bis 45 Minuten, behandelt. Nach der Abkühlung auf 60°C wird das Roh-MDI der Zwischenlagerung zugeführt und dort weiter abkühlen gelassen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Roh-MDI besitzen eine deutlich reduzierte Iodfarbzahl, üblicherweise von maximal 60, und finden Verwendung zur Herstellung von kompakten oder geschäumten Polyisocyanat-polyadditionsprodukten, vorzugsweise flexiblen, halbhartem oder harten Urethan- oder Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltenden Schaumstoffen, die eine deutlich hellere Farbe aufweisen.

Beispiele 1 bis 7

55 Zu einer Reaktionsmischung, die bezogen auf 100 Gew.-Teile, bestand aus

88,6 Gew.-Teilen Monochlorbenzol

0,1 Gew.-Teilen überschüssigen Phosgens und

11,3 Gew.-Teilen Roh-MDI, das seinerseits enthielt:

60 50 Gew.-% 4,4'-MDI,

4 Gew.-% 2,4'-MDI,

0,04 Gew.-% 2,2'-MDI und

45,96 Gew.-% höhermolekulare Homologe mit mehr als zwei Isocyanatgruppen, pro Molekül, sowie nicht identifizierte Nebenkomponenten

65 fügte man bei einer Temperatur von 100°C die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Phenole.

Die Reaktionsmischung wurde danach in ungefähr 20 Minuten auf Siedetemperatur (ca. 133°C) erwärmt und unter Normaldruck das überschüssige Phosgen mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abdestilliert.

Die Reaktionsmischung ließ man anschließend in ungefähr 10 Minuten auf 100 bis 120°C abkühlen und destillierte in diesem Temperaturbereich unter verminderter Druck (50 bis 10 mbar) innerhalb von ungefähr 15 Minuten das Monochlorbenzol im wesentlichen vollständig ab.

Die Reaktionsmischung wurde nunmehr bei 180°C und 10 mbar 15 Minuten lang entchloriert.

Die eingesetzte Menge an Phenolen sowie die an den erhaltenen Roh-MDI gemessenen Iodfarbzahlen (JFZ) sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Zur Bestimmung der Iodfarbzahl nach DIN 6162 wurde das Roh-MDI mit Monochlorbenzol im Volumenverhältnis 1 : 5 verdünnt.

Einsatzstoff	Zusatz	Menge % bez. auf MDI	JFZ (1:5)	NCO-Gehalt (Gew.-%)	Visk. 25°C (mPa·s)
Polymer-MDI	-	-	100	32,0	59
Polymer-MDI	Phenol	0,2	35	32,2	59
Polymer-MDI	Phenol	0,5	25	32,0	59
Polymer-MDI	Phenol	0,6	20	31,8	60
Polymer-MDI	Di-tert.-butyl-p-kresol	1	50	31,6	110
Polymer-MDI	Bisphenol-A	0,6	30	31,8	70
Polymer-MDI	Bisphenol-A	1,0	25	31,5	100

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polysisocyanaten mit einer verminderten Iodfarbzahl durch Umsetzung der entsprechenden Mischungen aus Diphenylmethandiaminen und Polyphenyl-polymethylen-polyaminen mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur, nach beendeter Phosgenierung Abtrennung des überschüssigen Phosgens und Lösungsmittels und thermische Behandlung des Reaktionsprodukts, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionsmischung nach beendet er Phosgenierung vor der Abtrennung des überschüssigen Phosgens und Lösungsmittels Phenole einverleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenole einwertig sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenole mehrkernig sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenole mehrwertig sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phenole in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polysisocyanaten in der Reaktionsmischung, einverleibt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung zum Zeitpunkt der Zugabe der Phenole einen Phosgengehalt von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Phenole enthaltenden Mischung aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polysisocyanaten nach der Abtrennung des überschüssigen Phosgens und des inerten organischen Lösungsmittels und vor der thermischen Behandlung des Reaktionsprodukts mindestens ein Antioxidans auf Phenolbasis in einer Menge von maximal 5 Gew.-% und/oder mindestens ein Arylphosphit in einer Menge von maximal 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polysisocyanaten, einverleibt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionsmischung nach beendet er Phosgenierung 0,01 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Phenols, bezogen auf das Gewicht der Mischung aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polysisocyanaten in der Reaktionsmischung, einverleibt, danach das überschüssige Phosgen und das inerte organische Lösungsmittel abdestilliert, der Reaktionsmischung 0 bis 5 Gew.-% Di-tert.-butyl-p-kresol und/oder Triphenylphosphit, bezogen auf das Gewicht der Mischung aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylenpolysisocyanaten, hinzufügt und danach das Reaktionsprodukt thermisch behandelt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -